

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-176317

(43)Date of publication of application : 14.07.1995

(51)Int.Cl. H01M 8/10  
H01M 4/88  
H01M 8/02

(21)Application number : 05-320268

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 20.12.1993

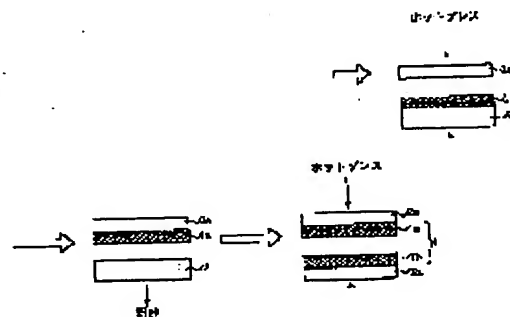
(72)Inventor : KANEKO MINORU  
SAITO TOSHIHIKO

(54) MANUFACTURE OF ELECTRODE/ION EXCHANGE THIN MEMBRANE CONNECTION BODY AND ELECTRODE/ION EXCHANGE THIN MEMBRANE ELECTRODE CONNECTION BODY

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To easily form a thin membrane of an ion exchanger on the surface of an electrode by connecting the electrode to an ion exchange membrane on a base board, then peeling the substrate.

**CONSTITUTION:** An ion exchanger is dripped on a base board 9 to form an ion thin membrane exchanger 1a. An electrode 2a made of an electrode catalyst layer is connected to the exchanger 1a by hot pressing, and a base board/ion exchange membrane/electrode connection body is formed. The base board 9 is peeled from this connection body. The exchange membrane 1a is sandwiched by the electrode 2 and the base board 9 and is not exposed to the outside directly at the time of connection, the ion exchanger thin membrane can be easily formed on the surface of the electrode 2a without reduction of the mechanical strength, and the ion conduction resistance and contact resistance can be reduced. The battery voltage reduction can be suppressed, the electrode size is reduced by the thinning of the film, and moisture can be stably fed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.05.1997

[Date of sending the examiner's decision of] 07.02.2001

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The 1st step which creates the electrode which consists of an electrode catalyst bed at least, and the 2nd step which trickles an ion exchanger and forms the thin film of an ion exchanger on a substrate, The 3rd step which joins the thin film and said electrode of the ion exchanger formed on said substrate, and creates a substrate / ion-exchange thin film / electrode zygote, The manufacture approach of of the electrode / ion-exchange thin film zygote characterized by having the 4th step which exfoliates a substrate from said substrate / ion-exchange thin film / electrode zygote.

[Claim 2] The manufacture approach of of the electrode / ion-exchange thin film zygote characterized by having the 2nd step which applies an electrode catalyst on the thin film of the 1st step which trickles an ion exchanger and forms the thin film of an ion exchanger on a substrate, and the ion exchanger formed on said substrate, and creates a substrate / ion-exchange thin film / electrode zygote, and the 3rd step which exfoliates a substrate from said substrate / ion-exchange thin film / electrode zygote.

[Claim 3] The manufacture approach of of the electrode / ion-exchange thin film / electrode zygote which carries out couple preparation of the electrode / the ion-exchange thin film zygote manufactured by the approach according to claim 1 or 2, and is characterized by piling up the ion-exchange thin films of each zygote mutually, and joining.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Industrial Application]** This invention relates to the manufacture approach of of the electrode / ion-exchange thin film zygote which can be used for various electrode reaction, and the manufacture approach of an electrode / ion-exchange thin film / electrode zygote.

**[0002]**

**[Description of the Prior Art]** A polymer electrolyte fuel cell is the structure where the positive electrode and the negative electrode were arranged on both sides of the polyelectrolyte film (namely, ion exchange membrane). Conventionally, the following two approaches are learned as the formation approach of the electrode (electrode catalyst bed) to an ion-exchange-membrane top.

**\*\*** 100-200kg/cm<sup>2</sup> after mixing an electrode catalyst particle (thing which made catalyst support, such as activity catalyst metal particles, such as platinum and a platinum alloy, or carbon black, support said activity catalyst metal particles), a PTFE (polytetrafluoroethylene) particle, and an ion exchanger and applying or spraying this mixture on ion exchange membrane How to perform a hotpress by the pressure.

**\*\*** Sheet-ize mixture of said electrode catalyst particle, PTFE particle, and ion exchanger with a rolling roller etc., and it is this electrode catalyst bed sheet on ion exchange membrane 100-200kg/cm<sup>2</sup> How to perform a hotpress and join by the pressure.

**[0003]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** However, when a hotpress was performed or the hotpress of an electrode catalyst bed sheet and the ion exchange membrane was carried out like the above-mentioned **\*\*** after applying the mixture of an electrode catalyst particle directly on ion exchange membrane like the above-mentioned **\*\***, the thick ion exchange membrane of 120 to about 300 micrometers thickness usually had to be used by constraint of the mechanical strength of ion exchange membrane. Consequently, since ionic conductivity became large, there was a problem that internal resistance increased. IR loss (lowering of cell voltage) which originates in buildup of ionic conductivity especially in the case of the polymer electrolyte fuel cell of a high current density mold was a big problem. Moreover, the reduction was difficult also for the contact resistance of the interface of ion exchange membrane and an electrode.

**[0004]** In addition, since the part dimensional change became large when the thickness of ion exchange membrane became thick, since ion exchange membrane was swollen with the increment in moisture content, while the dimensional stability of an electrode fell, problems, such as becoming difficult, also had adequate supply of the moisture to ion exchange membrane. This invention is made in view of this actual condition, and while aiming at reduction of ionic conduction resistance and contact resistance and controlling lowering of cell voltage, it aims at offering the manufacture approach of an electrode / ion-exchange thin film zygote with few dimensional changes of an electrode which can supply moisture adequately, and the manufacture approach of an electrode / ion-exchange thin film / electrode zygote.

**[0005]**

**[Means for Solving the Problem]** In order to attain the object, the above-mentioned technical problem the manufacture approach of of the electrode / ion-exchange thin film zygote of this invention The 1st step which creates the electrode which consists of an electrode catalyst bed at least, and the 2nd step which trickles an ion exchanger and forms the thin film of an ion exchanger on a substrate, It is characterized by having the 3rd step which joins the thin film and said electrode of the ion exchanger

formed on said substrate, and creates a substrate / ion-exchange thin film / electrode zygote, and the 4th step which exfoliates a substrate from said substrate / ion-exchange thin film / electrode zygote. [0006] Moreover, it is characterized by having the 2nd step which applies an electrode catalyst on the thin film of the 1st step which trickles an ion exchanger and forms the thin film of an ion exchanger on a substrate, and the ion exchanger formed on said substrate, and creates a substrate / ion-exchange thin film / electrode zygote, and the 3rd step which exfoliates a substrate from said substrate / ion-exchange thin film / electrode zygote.

[0007] Furthermore, the manufacture approach of of the electrode / ion-exchange thin film / electrode zygote of this invention carries out couple preparation of the electrode / the ion-exchange thin film zygote manufactured by said one of approaches, and is characterized by piling up the ion-exchange thin films of each zygote mutually, and joining.

[0008]

[Function] If the thin film and electrode which were formed on this substrate are joined after dropping an ion exchanger on a substrate and forming the thin film of an ion exchanger as another object with an electrode beforehand like the above-mentioned approach Since ion exchange membrane intervenes between an electrode and a substrate and is not exposed to a direct outside in the case of junction, like before, economization of a mechanical strength cannot be received and the thin film of an ion exchanger can be formed very easily on an electrode surface. Consequently, since the dimensional change of an electrode decreases by thin film-ization while being able to control lowering of cell voltage, since reduction of ionic conduction resistance and contact resistance can be aimed at, it is stabilized and moisture can also be supplied.

[0009]

[Example]

[Example] Drawing 1 is the outline sectional view of a polymer electrolyte fuel cell which manufactured by this invention approach. The cel 4 which arranged the anode 2 and the cathode 3 through ion exchange membrane 1 It is the structure pinched with the separator 8 in which the separator 7 and the cathode gas passageway 6 in which the anode gas path 5 was formed were formed. Said ion exchange membrane 1 (thickness: about 20 micrometers) consists of one molding objects of ion-exchange thin film 1a by the side of an anode 2 (thickness: about 10 micrometers), and ion-exchange thin film 1b by the side of a cathode 3 (thickness: about 10 micrometers). Said anode 2 consists of electrode catalyst bed 2a and electrode substrate 2b, and said cathode 3 consists of electrode catalyst bed 3a and electrode substrate 3b.

[0010] Hereafter, the manufacture approach of the polymer electrolyte fuel cell of the above-mentioned configuration is concretely explained using process drawing of drawing 2 and drawing 3.

(Example 1 of manufacture) The example 1 of manufacture is first explained using drawing 2.

\*\* The 1st process (manufacture of an electrode catalyst bed sheet)

The electrode catalyst particle which the carbon black as catalyst support is made to support the 20wt% platinum as activity catalyst metal particles, and grows into it, and the PTFE particle as a binder were mixed, and it adjusted so that the content of said PTFE particle might become 20wt(s)%. Next, the ammonium hydrogencarbonate ( $\text{NH}_4 \text{HCO}_3$ ) as an ostomy agent was mixed into this mixture, and it adjusted so that the content of an ammonium hydrogencarbonate might become 80wt(s)% to said mixture. Then, after mixing said mixture and kerosine as a dispersion medium (organic system solvent), it sheet-ized using the rolling roller so that it might be set to 0.5 mg/cm<sup>2</sup>-Pt, and the ammonium hydrogencarbonate was thoroughly removed by making it dry at 100 degrees C for 24 hours. then; this sheet -- 5wt(s)% as an ion exchanger -- the inside of the Nafion solution (Aldrich chemical company make) -- dipping -- the inside of a sheet -- 3 mg/cm<sup>2</sup> After carrying out impregnation of the ion exchanger, electrode catalyst bed sheet 2a was manufactured by carrying out a vacuum drying.

\*\* The 2nd process (formation of the ion-exchange thin film to a substrate top)

First, the Teflon sheet substrate 9 was prepared, and after dropping the 5wt% Nafion solution on this substrate 9 and extending thinly, thin film (thickness: about 10 micrometers) 1a of an ion exchanger was created by making it dry at 80 degrees C. In addition, the thickness of ion-exchange thin film 1a can be easily prepared to desired thickness by controlling the amount of the dropped Nafion solution.

\*\* The 3rd process (manufacture of a substrate / ion-exchange thin film / electrode catalyst bed sheet zygote)

Electrode catalyst bed sheet 2a manufactured at said 1st process was carried on ion-exchange thin film 1a manufactured at said 2nd process, the hotpress was performed at 200kg/cm<sup>2</sup> and 180 degrees C, and

the substrate / ion-exchange thin film / electrode catalyst bed sheet zygote was manufactured.

\*\* The 4th process (manufacture of an ion-exchange thin film / electrode catalyst bed sheet zygote)  
The Teflon sheet substrate 9 was exfoliated from the substrate / ion-exchange thin film / electrode catalyst bed sheet zygote created at said 3rd process, and the ion-exchange thin film / electrode catalyst bed sheet zygote was manufactured.

\*\* The 5th process (manufacture of an electrode catalyst bed sheet / ion-exchange thin film / electrode catalyst bed sheet zygote)

First, according to said 1st [ the ] - the 4th process, the zygote of electrode catalyst bed sheet 3a by the side of a counter electrode and ion-exchange thin film 1b is manufactured, and the electrode catalyst bed sheet / ion-exchange thin film zygote of a couple are prepared. Next, after piling up so that ion-exchange thin film 1a and 1b of each zygote may contact mutually, the hotpress was performed at 200kg/cm<sup>2</sup> and 200 degrees C, and the electrode catalyst bed sheet / ion-exchange thin film / electrode catalyst bed sheet zygote was manufactured. In this case, the thickness of the unified ion exchange membrane 1 is about 20 micrometers.

[0011] Thus, the manufactured polymer electrolyte fuel cell is hereafter called the (A) cell.

(Example 2 of manufacture) The example 2 of manufacture is explained using drawing 3.

\*\* The 1st process (formation of the ion-exchange thin film to a substrate top)

According to the 2nd process of said example 1 of manufacture, ion-exchange thin film (thickness: about 10 micrometers) 1a was formed on the Teflon sheet substrate 9.

\*\* The 2nd process (formation of the electrode catalyst bed to an ion-exchange thin film top)

First, the electrode catalyst particle which the carbon black as catalyst support is made to support the 20wt% platinum as activity catalyst metal particles, and grows into it, and the PTFE particle as a binder were mixed, and it adjusted so that the content of said PTFE particle might become 20wt(s)%. Then, it added so that the amount of a 5wt% Nafion solution (Aldrich chemical company make) as an ion exchanger might become this mixture with 10wt(s)%. Then, applied this mixture so that it might be set to 0.5 mg/cm<sup>2</sup>-Pt on said ion-exchange thin film, and it was made to dry at 80 degrees C, and electrode catalyst bed 2a was formed on ion-exchange thin film 1b.

\*\* The 3rd process (manufacture of an ion-exchange thin film / electrode catalyst bed zygote)

According to the 4th process of said example 1 of manufacture, the Teflon sheet substrate 9 was exfoliated from the substrate / ion-exchange thin film / electrode catalyst bed zygote, and the ion-exchange thin film / electrode catalyst bed zygote was manufactured.

\*\* The 4th process (manufacture of an electrode catalyst bed / ion-exchange thin film / electrode catalyst bed zygote)

First, according to said 1st [ the ] - the 3rd process, the electrode catalyst bed / ion-exchange thin film zygote by the side of a counter electrode are manufactured. After piling up so that the zygote of electrode catalyst bed 3a of a couple and ion-exchange thin film 1b may be prepared and ion-exchange thin film 1a and 1b of each zygote may contact mutually according to the 5th process of said example 1 of manufacture below, The hotpress was performed at 200kg/cm<sup>2</sup> and 200 degrees C, and the electrode catalyst bed / ion-exchange thin film / electrode catalyst bed zygote was manufactured. In this case, the thickness of the unified ion exchange membrane 1 is about 20 micrometers.

[0012] Thus, the manufactured polymer electrolyte fuel cell is hereafter called the (B) cell.

(Example 3 of manufacture) According to the 2nd process of said example 1 of manufacture, the ion-exchange thin film (thickness: about 20 micrometers) was first formed on the Teflon sheet substrate. Next, the electrode catalyst particle which the carbon black as catalyst support is made to support the 20wt% platinum as activity catalyst metal particles, and grows into it, and the PTFE particle as a binder were mixed, and it adjusted so that the content of said PTFE particle might become 20wt(s)%. Then, 10wt% isopropyl alcohol was mixed into this mixture, it applied so that it might be set to 0.5 mg/cm<sup>2</sup>-Pt on the carbon paper as an electrode substrate which waterproofed, and the electrode which it calcinates in argon atmosphere, and an electrode substrate and an electrode catalyst bed are joined, and changes was manufactured for 350 degrees C and 30 minutes.

[0013] Then, the 5wt% Nafion solution was applied to the plane of composition of said ion-exchange thin film and said electrode, the low voltage hotpress was performed at superposition, 30kg/cm<sup>2</sup>, and 180 degrees C, and the electrode was joined to one side of an ion-exchange thin film so that an ion-exchange thin film and an electrode might contact. Next, after exfoliating a Teflon sheet substrate from said zygote, the electrode was joined by the same approach also as the field of one of the two of an ion-exchange thin film, and the cell was created.

(Example 4 of manufacture) According to the 2nd process of said example 1 of manufacture, the ion-exchange thin film (thickness: about 20 micrometers) was first formed on the Teflon sheet substrate. [0014] Next, the electrode catalyst particle which the carbon black as catalyst support is made to support the 20wt% platinum as activity catalyst metal particles, and grows into it, and the PTFE particle as a binder were mixed, and it adjusted so that the content of said PTFE particle might become 20wt(s)%. Then, 10wt% isopropyl alcohol was mixed into this mixture, and it sheet-ized with the rolling roller so that it might be set to 0.5 mg/cm<sup>2</sup>-Pt. Then, after pressing this sheet and the carbon paper as an electrode substrate which performed waterproofing, the electrode which it calcinates in argon atmosphere, and an electrode substrate and an electrode catalyst bed are joined, and changes was manufactured for 350 degrees C and 30 minutes. Hereafter, the cell was created according to the approach of the example 3 of manufacture.

[Example of a comparison] The electrode catalyst particle which the carbon black as catalyst support is made to support the 20wt% platinum as activity catalyst metal particles, and grows into it first, and the PTFE particle were mixed, and it adjusted so that the content of said PTFE particle might become 20wt (s)%. Next, the ammonium hydrogencarbonate as an ostomy agent was mixed into this mixture, and it adjusted so that the content of an ammonium hydrogencarbonate might become 80wt(s)% to said mixture. Then, it is 2 3mg/cm by mixing the 5wt% Nafion solution (Aldrich chemical company make) as an ion exchanger, after sheet-izing with a rolling roller. The ion exchanger was added. After mixing said mixture and kerosine as a dispersion medium (organic system solvent) after an appropriate time, it sheet-ized using the rolling roller so that it might be set to 0.5 mg/cm<sup>2</sup>-Pt. Then, the electrode catalyst bed sheet was manufactured by drying this at 100 degrees C for 24 hours, and removing the ammonium hydrogencarbonate as an ostomy agent thoroughly.

[0015] Next, the electrode catalyst bed sheet manufactured by the above-mentioned approach was joined by carrying out a pot press to both sides of Nafion (the Du Pont make, thickness: about 160 micrometers) as an ion exchange membrane at 200kg/cm<sup>2</sup> and 125 degrees C, and the cell was created. Thus, the manufactured polymer electrolyte fuel cell is hereafter called the (X) cell.

[Experiment] Since it investigated about each cell property (relation between current density and cell voltage) using the (A) cell of above-mentioned this invention, and the (X) cell of the example of a comparison, the result is shown in drawing 4.

[0016] It is admitted that the cell property of the (A) cell of this invention is improving far compared with the (X) cell of the example of a comparison so that clearly from drawing 4. Since it of the (X) cell of the example of a comparison is about 160 micrometers and it can reduce the thickness of ion exchange membrane about to 1/8 to the thickness of this of ion exchange membrane being about 20 micrometers by the (A) cell of this invention, it is thought that it is for ionic conduction resistance and contact resistance to decrease, and for sag to decrease substantially as a result. Moreover, although not illustrated, obtaining the result of the (A) cell and an abbreviation EQC also in the (B) cell of this invention was also checked.

[Other matters] As ion exchange membrane in the above-mentioned example, cation exchange membrane is more desirable than anion exchange membrane, and this cation exchange membrane excels anion exchange membrane in the point [ that a life is long ] that resistance is small, that ion conductivity is high. Moreover, it can bear about 1000-degree C elevated temperature, and since the reinforcement of the film formed with the solution of a fluoro-resin system ion exchanger is also strong, it is the most desirable.

[0017]

[Effect of the Invention] If the thin film and electrode which were formed on this substrate are joined after dropping an ion exchanger on a substrate and forming the thin film of an ion exchanger as another object with an electrode beforehand like the above this invention approach Since ion exchange membrane intervenes between an electrode and a substrate and is not exposed to a direct outside in the case of junction, like before, economization of a mechanical strength cannot be received and the thin film of an ion exchanger can be formed very easily on an electrode surface. Consequently, since the dimensional change of an electrode decreases by thin film-ization while being able to control lowering of cell voltage, since reduction of ionic conduction resistance and contact resistance can be aimed at, it is stabilized and moisture can also be supplied.

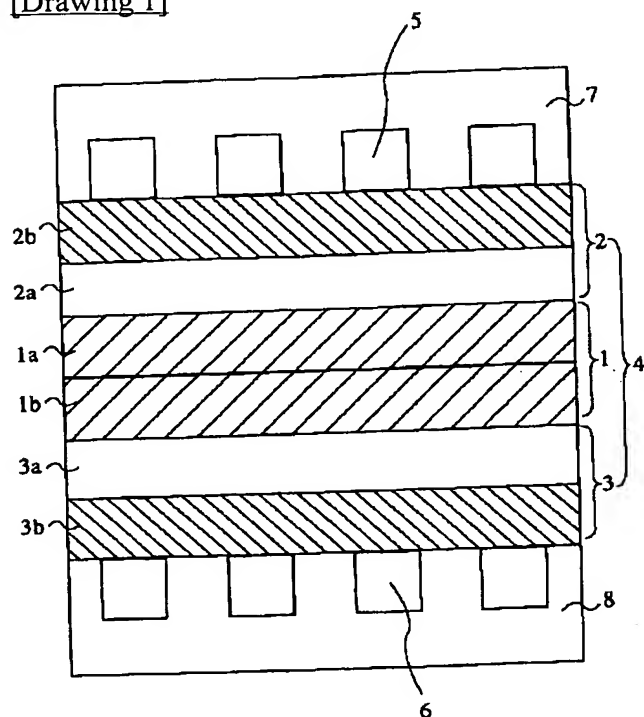
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

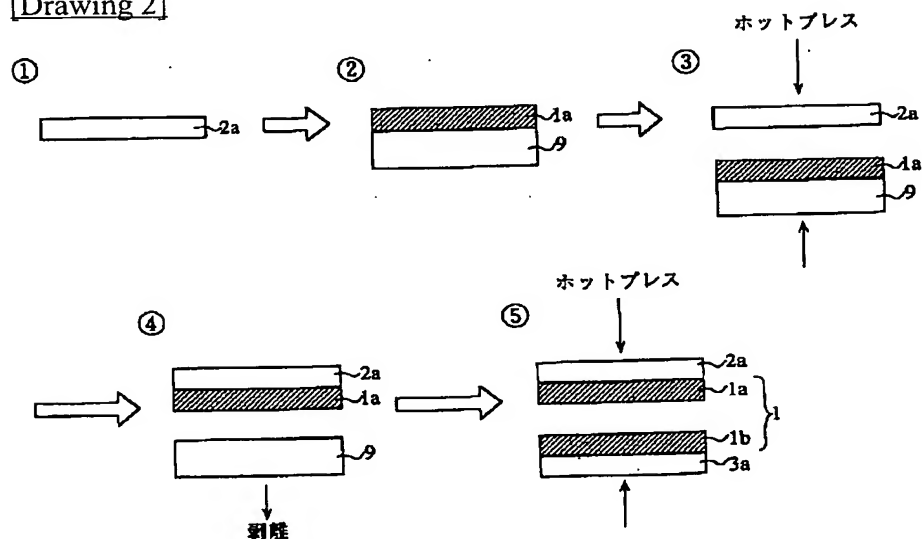
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

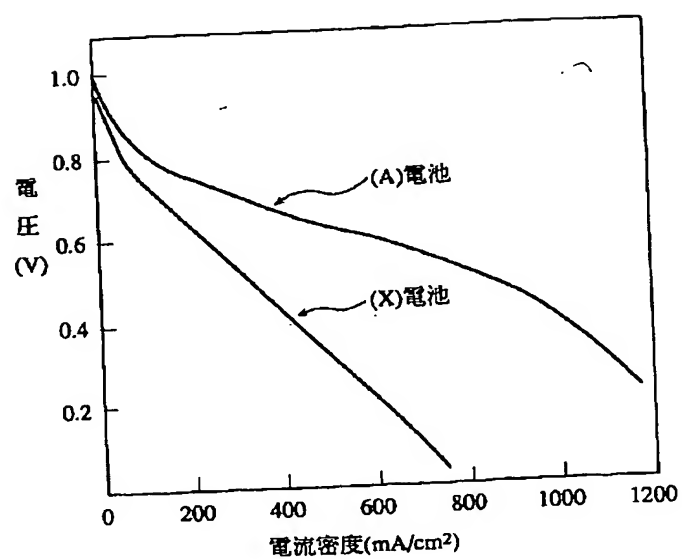
[Drawing 1]



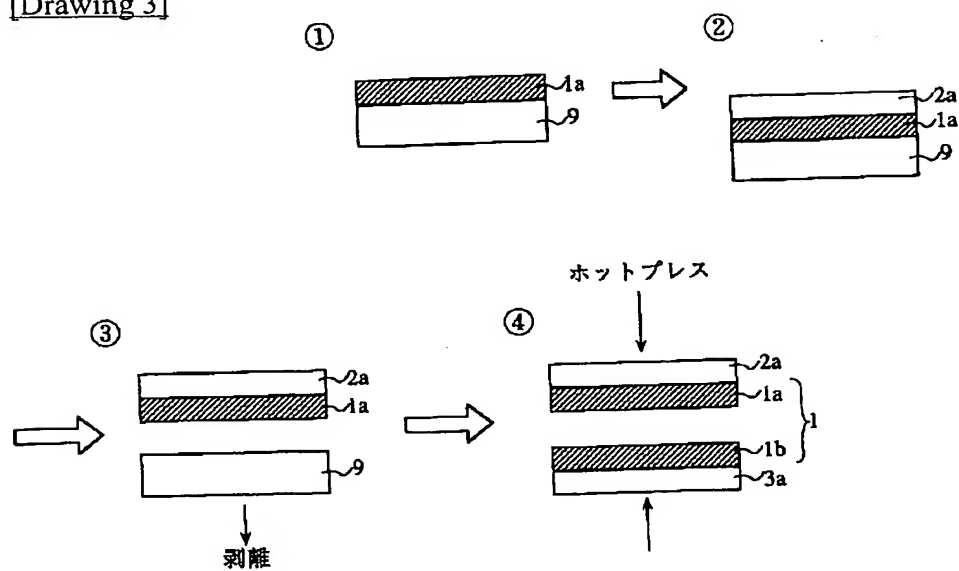
[Drawing 2]



[Drawing 4]



[Drawing 3]



[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

WRITTEN AMENDMENT

---

----- [procedure amendment]

[Filing Date] January 9, Heisei 7

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Description

[Item(s) to be Amended] 0016

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0016] It is admitted that the cell property of the (A) cell of this invention is improving far compared with the (X) cell of the example of a comparison so that clearly from drawing 4 . Since it of the (X) cell of the example of a comparison is about 160 micrometers and it can reduce the thickness of ion exchange membrane about to 1/8 to the thickness of this of ion exchange membrane being about 20 micrometers by the (A) cell of this invention, it is thought that it is for ionic conduction resistance and contact resistance to decrease, and for sag to decrease substantially as a result. Moreover, although not illustrated, obtaining the result of the (A) cell and an abbreviation EQC also in the (B) cell of this invention was also checked.

[Other matters] As ion exchange membrane in the above-mentioned example, cation exchange membrane is more desirable than anion exchange membrane, and this cation exchange membrane excels anion exchange membrane in the point [ that a life is long ] that resistance is small, that ion conductivity is high. Moreover, it can bear about 100-degree C elevated temperature, and since the reinforcement of the film formed with the solution of a fluoro-resin system ion exchanger is also strong, it is the most desirable.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-176317

(43)公開日 平成7年(1995)7月14日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>H 0 1 M 8/10  
4/88  
8/02

識別記号

庁内整理番号

9444-4K

K

E 9444-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-320268

(22)出願日 平成5年(1993)12月20日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 金子 実

守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72)発明者 齋藤 俊彦

守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

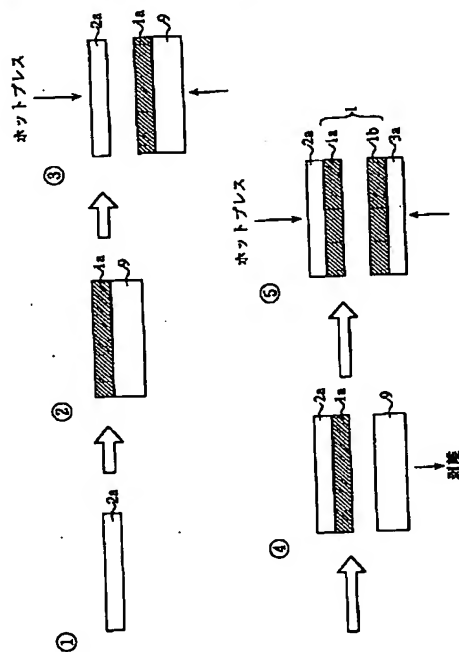
(74)代理人 弁理士 中島 司朗

(54)【発明の名称】 電極/イオン交換薄膜接合体の製造方法、及び電極/イオン交換薄膜/電極接合体の製造方法

## (57)【要約】

【目的】 イオン伝導抵抗及び接触抵抗の低減を図り電池電圧の低下を抑制すると共に、電極の寸法変化が少なく水分の安定供給が可能な電極/イオン交換薄膜接合体の製造方法、及び電極/イオン交換薄膜/電極接合体の製造方法を提供することを目的としている。

【構成】 少なくとも電極触媒層から成る電極を作成する第1ステップと、基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を形成する第2ステップと、前記基板上に形成したイオン交換体の薄膜と前記電極とを接合して基板/イオン交換薄膜/電極接合体を作成する第3ステップと、前記基板/イオン交換薄膜/電極接合体から基板を剥離する第4ステップと、を有することを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも電極触媒層から成る電極を作成する第 1 ステップと、  
基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を形成する第 2 ステップと、  
前記基板上に形成したイオン交換体の薄膜と前記電極とを接合して基板／イオン交換薄膜／電極接合体を作成する第 3 ステップと、  
前記基板／イオン交換薄膜／電極接合体から基板を剥離する第 4 ステップと、  
を有することを特徴とする電極／イオン交換薄膜接合体の製造方法。

【請求項 2】 基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を形成する第 1 ステップと、  
前記基板上に形成したイオン交換体の薄膜上に、電極触媒を塗布して基板／イオン交換薄膜／電極接合体を作成する第 2 ステップと、  
前記基板／イオン交換薄膜／電極接合体から基板を剥離する第 3 ステップと、  
を有することを特徴とする電極／イオン交換薄膜接合体の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 記載の方法にて製造した電極／イオン交換薄膜接合体を一对用意し、各接合体のイオン交換薄膜どうしを互いに重ね合わせて接合することを特徴とする電極／イオン交換薄膜／電極接合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、種々の電極反応に使用できる電極／イオン交換薄膜接合体の製造方法、及び電極／イオン交換薄膜／電極接合体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池は高分子電解質膜（即ち、イオン交換膜）の両面に正極と負極とが配された構造である。従来、イオン交換膜上への電極（電極触媒層）の形成方法としては以下の 2 つの方法が知られている。

① 電極触媒粒子（白金や白金合金等の活性触媒金属粒子、或いはカーボンブラック等の触媒担体に前記活性触媒金属粒子を担持させたもの）と、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）粒子と、イオン交換体とを混合し、この混合物をイオン交換膜上に塗布又は吹き付けた後、 $100 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$  の圧力でホットプレスを行なう方法。

② 前記電極触媒粒子と PTFE 粒子とイオン交換体との混合物を圧延ローラ等によってシート化し、この電極触媒層シートをイオン交換膜上に  $100 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$  の圧力でホットプレスを行ない接合する方法。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記①のように電極触媒粒子の混合物をイオン交換膜上に直接塗布した後ホットプレスを行なったり、或いは上記②のように電極触媒層シートとイオン交換膜とをホットプレスする場合には、イオン交換膜の機械的強度の制約により通常  $120 \mu\text{m}$  から  $300 \mu\text{m}$  程度の膜厚の厚いイオン交換膜を使用せざるを得なかった。その結果、イオン伝導度が大きくなるため、内部抵抗が増大するという問題があった。特に高電流密度型の固体高分子型燃料電池の場合、イオン伝導度の増大に起因する IR 損失（電池電圧の低下）が大きな問題であった。また、イオン交換膜と電極との界面の接触抵抗もその低減が困難であった。

【0004】 加えて、イオン交換膜は含水量の増加に伴って膨潤するので、イオン交換膜の膜厚が厚くなるとその寸法変化が大きくなるので、電極の寸法安定性が低下すると共に、イオン交換膜への水分の安定供給が困難になる等の問題もあった。本発明はかかる現状に鑑みてなされたものであり、イオン伝導抵抗及び接触抵抗の低減を図り電池電圧の低下を抑制すると共に、電極の寸法変化が少なく水分の安定供給が可能な電極／イオン交換薄膜接合体の製造方法、及び電極／イオン交換薄膜／電極接合体の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を目的を達成するため、本発明の電極／イオン交換薄膜接合体の製造方法は、少なくとも電極触媒層から成る電極を作成する第 1 ステップと、基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を形成する第 2 ステップと、前記基板上に形成したイオン交換体の薄膜と前記電極とを接合して基板／イオン交換薄膜／電極接合体を作成する第 3 ステップと、前記基板／イオン交換薄膜／電極接合体から基板を剥離する第 4 ステップとを有することを特徴とする。

【0006】 また、基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を形成する第 1 ステップと、前記基板上に形成したイオン交換体の薄膜上に、電極触媒を塗布して基板／イオン交換薄膜／電極接合体を作成する第 2 ステップと、前記基板／イオン交換薄膜／電極接合体から基板を剥離する第 3 ステップとを有することを特徴とする。

【0007】 更に、本発明の電極／イオン交換薄膜／電極接合体の製造方法は、前記いずれかの方法にて製造した電極／イオン交換薄膜接合体を一对用意し、各接合体のイオン交換薄膜どうしを互いに重ね合わせて接合することを特徴とする。

## 【0008】

【作用】 上記方法の如く、基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を予め電極とは別体として形成した後、この基板上に形成された薄膜と電極とを接合すれば、接合の際にイオン交換膜は電極と基板との間に介在され直接外側に露出することがないので、従来のよう

に、機械的強度の節約を受けることがなく、電極表面上にイオン交換体の薄膜を非常に容易に形成することができる。その結果、イオン伝導抵抗及び接触抵抗の低減を図ることができるので、電池電圧の低下を抑制できると共に、薄膜化により電極の寸法変化が少なくなるので、水分を安定して供給することもできる。

【0009】

【実施例】

【実施例】図1は本発明方法にて製造した固体高分子型燃料電池の概略断面図であり、イオン交換膜1を介してアノード2とカソード3とを配したセル4を、アノードガス通路5を形成したセパレータ7及びカソードガス通路6を形成したセパレータ8で挟持した構造であり、前記イオン交換膜1（膜厚：20 $\mu$ m程度）はアノード2側のイオン交換薄膜1a（膜厚：10 $\mu$ m程度）と、カソード3側のイオン交換薄膜1b（膜厚：10 $\mu$ m程度）との一体成型体で構成されている。前記アノード2は電極触媒層2aと電極基材2bとから構成され、前記カソード3は電極触媒層3aと電極基材3bとから構成されている。

【0010】以下、上記構成の固体高分子型燃料電池の製造方法について、図2及び図3の工程図を用いて具体的に説明する。

（製造例1）まず、製造例1について図2を用いて説明する。

① 第1工程（電極触媒層シートの製造）

触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての20wt%白金を担持させて成る電極触媒粒子と、結着剤としてのPTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が20wt%となるように調整した。次に、この混合物に造孔剤としての炭酸水素アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ）を混合し、前記混合物に対して炭酸水素アンモニウムの含有量が80wt%となるように調整した。その後、前記混合物と分散媒（有機系溶媒）としてのクロシンとを混合した後、0.5 $\text{mg}/\text{cm}^2$  - Ptとなるように圧延ローラを用いてシート化し、100℃で24時間乾燥させることにより炭酸水素アンモニウムを完全に除去した。続いて、このシートをイオン交換体としての5wt%ナフィオン溶液（アルドリッチケミカル社製）中に浸漬してシート中に3 $\text{mg}/\text{cm}^2$ のイオン交換体を含浸させた後、真空乾燥することにより電極触媒層シート2aを製造した。

② 第2工程（基板へのイオン交換薄膜の形成）

まず、テフロンシート基板9を用意し、該基板9上に5wt%ナフィオン溶液を滴下して薄く広げた後、80℃で乾燥させることによりイオン交換体の薄膜（膜厚：10 $\mu$ m程度）1aを作成した。尚、イオン交換薄膜1aの膜厚は、滴下するナフィオン溶液の量をコントロールすることにより所望の膜厚に容易に調製することが可能である。

③ 第3工程（基板／イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体の製造）

前記第2工程で製造したイオン交換薄膜1a上に前記第1工程で製造した電極触媒層シート2aを載せ、200 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、180℃でホットプレスを行い、基板／イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体を製造した。

④ 第4工程（イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体の製造）

前記第3工程で作成した基板／イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体からテフロンシート基板9を剥離して、イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体を製造した。

⑤ 第5工程（電極触媒層シート／イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体の製造）

まず、前記第1～第4工程に準じて対極側の電極触媒層シート3aとイオン交換薄膜1bとの接合体を製造し、一対の電極触媒層シート／イオン交換薄膜接合体を用意する。次に、各接合体のイオン交換薄膜1a・1b同士が互いに接触するように重ね合わせた後、200 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、200℃でホットプレスを行い、電極触媒層シート／イオン交換薄膜／電極触媒層シート接合体を製造した。この場合、一体化されたイオン交換膜1の膜厚は20 $\mu$ m程度である。

【0011】このようにして製造した固体高分子型燃料電池を以下、（A）電池と称する。

（製造例2）製造例2について図3を用いて説明する。

① 第1工程（基板へのイオン交換薄膜の形成）

前記製造例1の第2工程に準じてテフロンシート基板9上にイオン交換薄膜（膜厚：10 $\mu$ m程度）1aを形成した。

② 第2工程（イオン交換薄膜上への電極触媒層の形成）

まず、触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての20wt%白金を担持させて成る電極触媒粒子と、結着剤としてのPTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が20wt%となるように調整した。続いて、この混合物にイオン交換体としての5wt%ナフィオン溶液（アルドリッチケミカル社製）の量が10wt%となるように添加した。その後、この混合物を前記イオン交換薄膜上に0.5 $\text{mg}/\text{cm}^2$  - Ptとなるように塗布し、80℃で乾燥させ、イオン交換薄膜1b上に電極触媒層2aを形成した。

③ 第3工程（イオン交換薄膜／電極触媒層接合体の製造）

前記製造例1の第4工程に準じて基板／イオン交換薄膜／電極触媒層接合体からテフロンシート基板9を剥離して、イオン交換薄膜／電極触媒層接合体を製造した。

④ 第4工程（電極触媒層／イオン交換薄膜／電極触媒層接合体の製造）

まず、前記第1～第3工程に準じて対極側の電極触媒層

／イオン交換薄膜接合体を製造し、一対の電極触媒層3aとイオン交換薄膜1bとの接合体を用意し、以下前記製造例1の第5工程に準じて各接合体のイオン交換薄膜1a・1b同士が互いに接触するように重ね合わせた後、 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $200^\circ\text{C}$ でホットプレスを行い、電極触媒層／イオン交換薄膜／電極触媒層接合体を製造した。この場合、一体化されたイオン交換膜1の膜厚は $20\mu\text{m}$ 程度である。

【0012】このようにして製造した固体高分子型燃料電池を以下、(B)電池と称する。

(製造例3) 先ず、前記製造例1の第2工程に準じてテフロンシート基板上にイオン交換薄膜(膜厚： $20\mu\text{m}$ 程度)を形成した。次に、触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての $20\text{wt}\%$ 白金を担持させて成る電極触媒粒子と、結着剤としてのPTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が $20\text{wt}\%$ となるように調整した。続いて、この混合物に $10\text{wt}\%$ イソプロピルアルコールを混合し、防水加工を施した電極基材としてのカーボンペーパー上に $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$  - Ptとなるように塗布し、 $350^\circ\text{C}$ 、30分間アルゴン雰囲気中で焼成して、電極基材と電極触媒層とが接合されて成る電極を製造した。

【0013】その後、前記イオン交換薄膜と、前記電極との接合面に $5\text{wt}\%$ ナフィオン溶液を塗布し、イオン交換薄膜と電極とが接触するように重ね合わせ、 $30\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $180^\circ\text{C}$ で低圧ホットプレスを行ないイオン交換薄膜の片面に電極を接合した。次に、テフロンシート基板を前記接合体から剥離した後、イオン交換薄膜の片方の面にも同様の方法で電極を接合して電池を作成した。

(製造例4) 先ず、前記製造例1の第2工程に準じてテフロンシート基板上にイオン交換薄膜(膜厚： $20\mu\text{m}$ 程度)を形成した。

【0014】次に、触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての $20\text{wt}\%$ 白金を担持させて成る電極触媒粒子と、結着剤としてのPTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が $20\text{wt}\%$ となるように調整した。続いて、この混合物に $10\text{wt}\%$ イソプロピルアルコールを混合し、 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$  - Ptとなるように圧延ローラによりシート化した。その後、該シートと、防水加工を施した電極基材としてのカーボンペーパーとをプレスした後、 $350^\circ\text{C}$ 、30分間アルゴン雰囲気中で焼成して、電極基材と電極触媒層とが接合されて成る電極を製造した。以下、製造例3の方法に準じて電池を作成した。

【比較例】先ず、触媒担体としてのカーボンブラックに、活性触媒金属粒子としての $20\text{wt}\%$ 白金を担持させて成る電極触媒粒子と、PTFE粒子とを混合し、前記PTFE粒子の含有量が $20\text{wt}\%$ となるように調整した。次に、この混合物に造孔剤としての炭酸水素アン

モニウムを混合し、前記混合物に対して炭酸水素アンモニウムの含有量が $80\text{wt}\%$ となるように調整した。続いて、圧延ローラによりシート化した後、イオン交換体としての $5\text{wt}\%$ ナフィオン溶液(アルドリッチケミカル社製)を混合することにより、 $3\text{mg}/\text{cm}^2$ のイオン交換体を添加した。しかる後、前記混合物と分散媒(有機系溶媒)としてのクロシンとを混合した後、 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$  - Ptとなるように圧延ローラを用いてシート化した。続いて、これを $100^\circ\text{C}$ で24時間乾燥させて造孔剤としての炭酸水素アンモニウムを完全に除去することにより、電極触媒層シートを製造した。

【0015】次に、上記方法にて製造した電極触媒層シートを、イオン交換膜としてのナフィオン(デュポン社製、膜厚： $160\mu\text{m}$ 程度)の両面に $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $125^\circ\text{C}$ でホットプレスを行うことにより接合して電池を作成した。このようにして製造した固体高分子型燃料電池を以下、(X)電池と称する。

(実験) 上記本発明の(A)電池と比較例の(X)電池とを用いて、それぞれの電池特性(電流密度と電池電圧との関係)について調べたので、その結果を図4に示す。

【0016】図4から明らかなように、本発明の(A)電池は比較例の(X)電池に比べて、電池特性はるかに向上していることが認められる。これは、本発明の(A)電池ではイオン交換膜の膜厚が $20\mu\text{m}$ 程度であるのに対して、比較例の(X)電池のそれは $160\mu\text{m}$ 程度であることから、イオン交換膜の膜厚を $1/8$ 程度に低減することができるため、イオン伝導抵抗及び接触抵抗が低減し、その結果電圧低下が大幅に低減するためであると思われる。また、図示しないが、本発明の(B)電池においても(A)電池と略同等の結果を得ることも確認された。

【その他の事項】上記実施例におけるイオン交換膜としては、陰イオン交換膜よりも陽イオン交換膜が好ましく、この陽イオン交換膜は抵抗が小さくイオン導電性が高く寿命が長い点で陰イオン交換膜よりも優れている。また、フッ素樹脂系イオン交換体の溶液で形成した膜は、約 $1000^\circ\text{C}$ の高温に耐えることができ、強度も強いので最も好ましい。

【0017】

【発明の効果】以上の本発明方法の如く、基板上にイオン交換体を滴下してイオン交換体の薄膜を予め電極とは別体として形成した後、この基板上に形成された薄膜と電極とを接合すれば、接合の際にイオン交換膜は電極と基板との間に介在され直接外側に露出することがないので、従来のように、機械的強度の節約を受けることがなく、電極表面上にイオン交換体の薄膜を非常に容易に形成することができる。その結果、イオン伝導抵抗及び接触抵抗の低減を図ることができるので、電池電圧の低下を抑制できると共に、薄膜化により電極の寸法変化が少

なくなるので、水分を安定して供給することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る方法にて製造した固体高分子型燃料電池の概略断面図である。

【図2】本発明の一実施例に係る電極/イオン交換薄膜/電極接合体の製造方法を模式的に示す工程図である。

【図3】本発明の一実施例に係る電極/イオン交換薄膜/電極接合体の製造方法を模式的に示す工程図である。

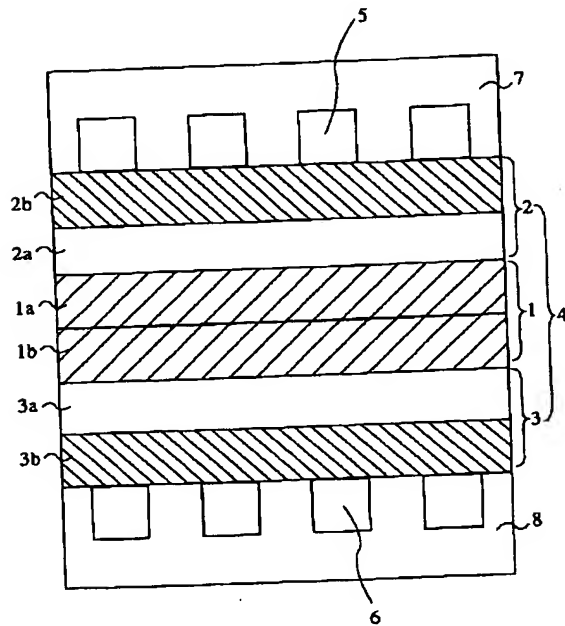
【図4】本発明の(A)電池と比較例の(X)電池とに

おける、電池特性（電流密度と電池電圧との関係）を示すグラフである。

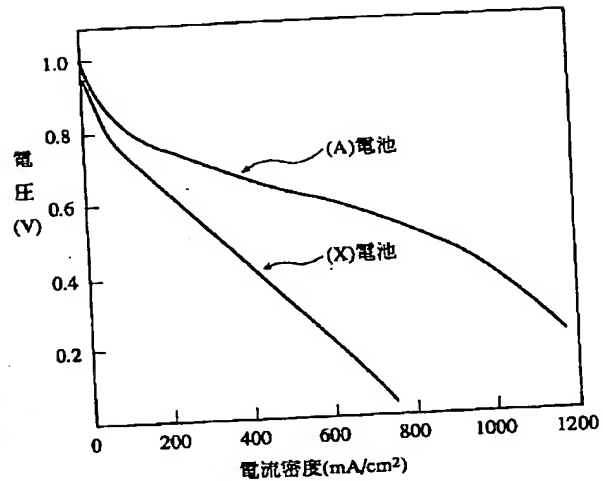
【符号の説明】

- |         |                  |
|---------|------------------|
| 1       | イオン交換膜           |
| 1 a・1 b | イオン交換薄膜          |
| 2・3     | 電極               |
| 2 a・3 a | 電極触媒層            |
| 4       | 電極/イオン交換薄膜/電極接合体 |

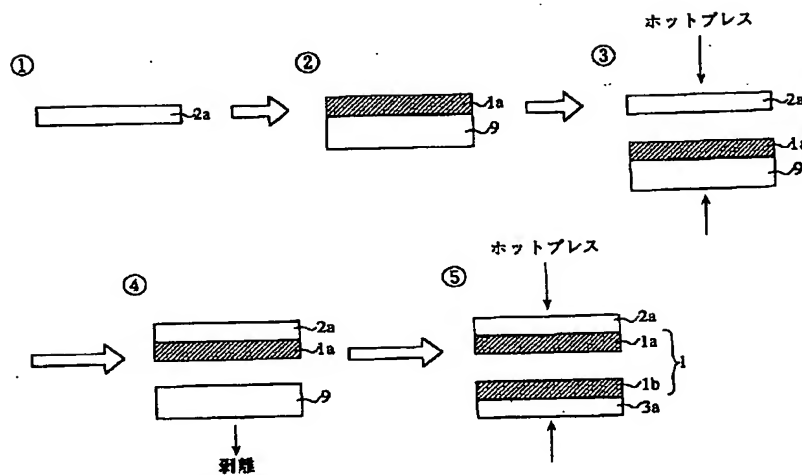
【図1】



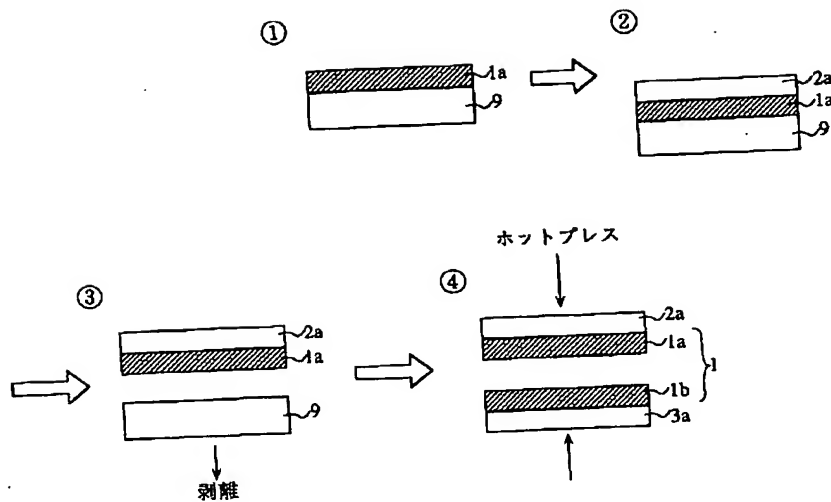
【図4】



【図2】



【図 3】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 1 月 9 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0016】図 4 から明らかなように、本発明の (A) 電池は比較例の (X) 電池に比べて、電池特性がはるかに向上していることが認められる。これは、本発明の

(A) 電池ではイオン交換膜の膜厚が  $20\mu\text{m}$  程度であるのに対して、比較例の (X) 電池のそれは  $160\mu\text{m}$  程度であることから、イオン交換膜の膜厚を  $1/8$  程度

に低減することができるため、イオン伝導抵抗及び接触抵抗が低減し、その結果電圧低下が大幅に低減するためであると思われる。また、図示しないが、本発明の (B) 電池においても (A) 電池と略同等の結果を得ることも確認された。

〔その他の事項〕上記実施例におけるイオン交換膜としては、陰イオン交換膜よりも陽イオン交換膜が好ましく、この陽イオン交換膜は抵抗が小さくイオン導電性が高く寿命が長い点で陰イオン交換膜よりも優れている。また、フッ素樹脂系イオン交換体の溶液で形成した膜は、約  $100^\circ\text{C}$  の高温に耐えることができ、強度も強いので最も好ましい。